



## PATENTSCHRIFT

1 184 508

Internat. Kl.: C22c

Deutsche Kl.: 40 b - 23/00

Nummer: 1 184 508

Aktenzeichen: F 25019 VI a/40 b

Anmeldetag: 11. Februar 1958

Auslegungstag: 31. Dezember 1964

Ausgabetag: 9. September 1965

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

1

Die Erfindung betrifft Magnesiumlegierungen mit hohem Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen. Magnesiumlegierungen, die diese Eigenschaft besitzen, sind bekannt. Sie enthalten z. B. bis 12% Thorium, bis 2% Zirkonium und gegebenenfalls auch Zink in Mengen bis etwa 5%, sind aber frei von Aluminium, da dieses Element mit Zirkonium hochschmelzende Verbindungen bildet, die im geschmolzenen Magnesium unlöslich sind und daher ausseigern. Diese Legierungen sind aber kostspielig. Andere bekannte Magnesiumlegierungen mit hohem Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen enthalten Metalle der seltenen Erden und gegebenenfalls auch eines oder mehrere der Metalle Mangan bis 2%, Zink bis 10%, Thorium bis 10%, Calcium bis 0,2% und Aluminium bis 2%. Hohe Dauerstandfestigkeiten werden auch mit zink- und zirkoniumhaltigen Magnesiumlegierungen erhalten, soweit sie überdies Cer enthalten. Alle diese bekannten Legierungen sind aber metallurgisch und gießtechnisch schwer zu handhaben.

Es wurde nun gefunden, daß ein hoher Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen bei den bekannten Magnesiumlegierungen mit Gehalten von bis 10% Aluminium und gegebenenfalls auch Gehalten an Mangan und Zink erzielt wird, wenn diese Legierungen weiter Gehalte von über 0,5 bis etwa 2,5% Calcium aufweisen.

Es ist bekannt, das Brennen des Magnesiums und seiner Legierungen beim Schmelzen und Gießen durch Einlegieren von 0,25 bis 0,5% Calcium zu verhüten. Es sind weiter Magnesiumlegierungen bekannt, denen zwecks Erzielung einer regelbar erhöhten Zähigkeit, Härte und Festigkeit der Ausgangslegierung ein Zusatz von 0,08 bis 0,5% Calcium beigelegt wird.

Für Kolben von Verbrennungskraftmaschinen sind Magnesiumlegierungen bekannt, die Legierungsmetalle, wie Kupfer, Aluminium, Zinn, zur Bildung solcher Eutektika bzw. Mischkristalle enthalten, die oberhalb 400°C schmelzen und gleichzeitig Härtungsmittel, wie Silicium und Calcium, in Mengen bis 2% enthalten. Beispielsweise genannt sind Legierungen mit Kupfer bis 25% bei gleichzeitiger Anwesenheit von bis zu 1% Silicium und bis zu 1% Calcium, Legierungen mit Aluminium bis zu 20% bei gleichzeitiger Anwesenheit von bis zu 1% Silicium und bis zu 1% Calcium, Legierungen mit Zink bis zu 20% bei gleichzeitiger Anwesenheit von bis zu 2% Silicium und bis zu 2% Calcium und Legierungen mit Silicium bis zu 2% bei gleichzeitiger Anwesenheit von bis zu 0,8% Calcium.

Bekannt ist weiter, daß die Festigkeit und Streckgrenze bei erhöhten Temperaturen bei einer Magne-

Magnesiumlegierungen mit hohem Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen und deren Verwendung

Patentiert für:

Fa. Otto Fuchs; Meinerzhagen (Westf.)

Als Erfinder benannt:

Dr. phil. Karl Ernst Mann,  
Meinerzhagen (Westf.)

2

siumlegierung mit 1 bis 4% Aluminium, 1 bis 4% Cadmium, 3 bis 12% Kupfer, 0,1 bis 0,5% Mangan durch einen Calciumgehalt von 0,05 bis 0,2% gegenüber der calciumfreien Legierung erhöht werden kann.

Es ist auch eine Warmbehandlung von Magnesiumlegierungen in einer fluorhaltigen Atmosphäre bekannt, bei dem die Magnesiumlegierungen überdies Beryllium und/oder Calcium enthalten sollen. Was den Calciumgehalt betrifft, so sollen schon Mengen von 0,01% Calcium wirksam sein und Mengen von 0,05% Calcium sehr gute Ergebnisse zeigen. Im allgemeinen soll die Calciummenge auf 1% oder weniger und meistens auf 0,2% beschränkt werden.

Auch die schon erwähnten thoriumhaltigen und ceriumhaltigen Magnesiumlegierungen können Calciumgehalte bis 0,2% aufweisen.

Aluminiumfreien Magnesiumlegierungen mit 0,1 bis 15% Zinn und 0,5 bis 5% Mangan sollen nach einem weiteren bekannten Vorschlag 0,1 bis 2% Calcium zugesetzt werden, um die Festigkeit dieser Legierungen zu verbessern. Der gleiche Calciumgehalt ist auch bei Magnesiumlegierungen mit 0,05 bis 14% Aluminium und 2 bis 14% Wismut bekannt.

Es ist schließlich eine aluminiumfreie Magnesiumlegierung mit hoher Zugfestigkeit bei erhöhter Temperatur bekannt, die 2 bis 12% Cer, 0,1 bis 8% Mangan und gegebenenfalls auch 0,1 bis 5% Calcium enthält.

Eine weiter bekannte Magnesiumlegierung mit sehr guter Verformbarkeit und anderen wünschenswerten physikalischen Eigenschaften, wie guter Zugfestigkeit und Streckgrenze, enthält 0,3 bis 10% Silber, 1 bis 15% Cadmium, 0,3 bis 10% Aluminium und 0,01 bis 1% Calcium.

Bei der Beschreibung aller vorgenannten Legierungen ist, soweit dieselben auch Calcium enthalten, aber nichts darüber erwähnt, daß dieser Legierungsbestand-

509 656/111

BEST AVAILABLE COPY

teil den Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen erhöht.

In einem Aufsatz in der Zeitschrift für Metallkunde, Jg. 1937, S. 330, über »Neue Fortschritte und Erfahrungen im Ausland über die Eigenschaften von Magnesiumlegierungen« wird über den Einfluß von Legierungszusätzen wie Silicium bis 2%, Eisen bis 0,18%, Stickstoff bis 1%, Natrium bis 0,98%, Kalium bis 0,72% und Calcium bis 0,99%, bei Magnesiumgußlegierungen mit 6 bis 10% Aluminium, 0 bis 0,18% Mangan, 0 bis 2,98% Zink und 0 bis 1,04% Kupfer und bei Magnesiumwalzlegierungen mit 1,5 bis 6% Aluminium, 1 bis 4,5% Zink, 0 bis 0,2% Mangan und 0 bis 0,75% Kupfer berichtet. Was die Calciumzusätze betrifft, so wird im Ergebnis erwähnt, daß gegossene Legierungen mit 0,3% Calcium eine saubere Oberfläche haben und frei von Oxyden und Nitriden sind und daß Calcium in Mengen bis 1% die mechanischen Eigenschaften, das Aushärten und das Walzen nicht beeinflußt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Magnesiumlegierungen, bestehend aus 2 bis 10% Aluminium, 0,05 bis 0,5% Mangan, über 1 bis 2,5% Calcium und 0 bis 4% Zink, Rest Magnesium.

Calciumgehalte über 2,5% versprechen die Legierung. Weitere geringe Kupfer- und Siliciumgehalte der Legierungen von je bis 0,5%, die beispielsweise bei Verwendung von Schrotten erhalten werden, beeinträchtigen den den erhöhten Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen bewirkenden Einfluß des Calciums nicht.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Magnesiumlegierungen mit 2 bis 10% Aluminium, über 0,5 bis 2,5% Calcium, 0 bis 4% Zink, 0 bis 0,5% Kupfer, 0 bis 0,5% Silicium, Rest Magnesium als Werkstoff für Gegenstände, wie z. B. Motorengehäuse, Konstruktionsteile für Turbinenantriebe und den Reaktorbau, die einen hohen Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen haben müssen. Diese erfindungsgemäß verwendeten Legierungen können bei Gehalten von über 0,5 bis 1% Calcium einen weiteren Gehalt von 0,05 bis 0,5% Mangan aufweisen.

Es sind zwar Legierungen mit 85 bis 98% Magnesium, 1,5 bis 14% Aluminium und 0,75 bis 6% Zink bekannt, deren Härte durch Einlegieren von 2% Calcium erhöht werden kann bei gleichzeitiger Erhöhung der Dünnflüssigkeit der Schmelze. Da die Härte bei Raumtemperatur aber keinen Hinweis auf die Kriechfestigkeit bei erhöhten Temperaturen gibt und im übrigen für die Magnesiumlegierungen mit den genannten Gehalten an Aluminium und Zink ausdrücklich gesagt wird, daß der Calciumzusatz nicht wesentlich sei, war keine Anregung gegeben, diese calciumhaltigen Legierungen als Werkstoff für Gegenstände zu verwenden, die einen hohen Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen haben müssen.

Es war weiter bekannt, daß die Warmfestigkeitseigenschaften von unlegiertem Magnesium ebenso wie durch Thorium und Cerium auch durch Calcium verbessert werden. Da die Kriechfestigkeit von aluminiumhaltigen und gegebenenfalls auch zink- und manganhaltigen Magnesiumlegierungen bei erhöhten Temperaturen durch steigende Gehalte an Thorium und/oder Cerium in steigendem Maße verschlechtert wird, wie Dauerstandversuche ergeben, war es überraschend, daß die Kriechfestigkeit der gleichen Legierungen durch Calciumzusätze von über 0,5 bis 2,5% ganz erheblich verbessert wird.

Die calciumhaltigen Magnesiumlegierungen gemäß der Erfindung können weiter bis 0,005% Beryllium enthalten.

Die erfindungsgemäßen Calciumgehalte kommen insbesondere in Betracht bei den bekannten Magnesiumlegierungen mit Gehalten

von 7,5 bis 10% Aluminium und 0,3 bis 2% Zink, von 5,5 bis 6,5% Aluminium und 2,5 bis 3,5% Zink, von 2,5 bis 3,5% Aluminium und 0,5 bis 1,5% Zink und von 5,5 bis 6,5% Aluminium und 0,5 bis 1,5% Zink.

Zur Erläuterung der Erfindung dienen die folgenden Beispiele.

#### Beispiel 1

Eine calciumfreie Magnesiumlegierung mit 9% Aluminium, 1% Zink, 0,1% Mangan, Rest Magnesium und entsprechende calciumhaltige Legierungen mit 0,31, 0,63, 1,75 und 2,2% Calcium wurden im unbehandelten Gußzustand im Dauerstandversuch bei 200° C und einer Belastung von 3 kg/mm<sup>2</sup> geprüft. Die Abb. 1 zeigt die unter Last gemessene Gesamtdehnung über eine Prüfdauer von 50 Stunden.

Hieraus ergibt sich bei steigenden Calciumgehalten eine Gesamtdehnung nach 40stündiger Belastung gemäß Abb. 2.

#### Beispiel 2

Magnesiumlegierungen mit 6% Aluminium, 3% Zink, 0,1% Mangan und 0, 0,9, 1,3 und 2,25% Calcium wurden im unbehandelten Gußzustand im Dauerstandversuch bei 200° C und einer Belastung von 3 kg/mm<sup>2</sup> geprüft. Die Abb. 3 zeigt die unter Last gemessene Gesamtdehnung dieser Legierungen über eine Prüfdauer von 50 Stunden.

#### Beispiel 3

Magnesiumlegierungen mit 3% Aluminium, 1% Zink, 0,1% Mangan und 0, 0,65, 1,3 und 1,9% Calcium wurden im unbehandelten Gußzustand im Dauerstandversuch bei 200° C und einer Belastung von 5 kg/mm<sup>2</sup> geprüft. Nach 30stündiger Prüfdauer weist die Legierung unter Last gemessen

ohne Calcium eine Gesamtdehnung von 0,68%,  
mit 0,65% Calcium eine Gesamtdehnung von 0,31%,  
mit 1,3% Calcium eine Gesamtdehnung von 0,25%,  
und  
mit 1,9% Calcium eine Gesamtdehnung von 0,25% auf.

#### Beispiel 4

Eine Magnesiumlegierung mit 6% Aluminium, 1% Zink, 0,1% Mangan und mit 0, 1,4 und 2,4% Calcium weist im unbehandelten Gußzustand im Dauerstandversuch bei 200° C und einer Belastung von 3 kg/mm<sup>2</sup> nach 40stündiger Prüfdauer unter Last gemessen;

ohne Calcium eine Gesamtdehnung von 0,32%,  
bei 1,4% Calcium eine Gesamtdehnung von 0,17%,  
und  
bei 2,4% Calcium eine Gesamtdehnung von 0,09% auf.

Die Gießbarkeit der erfindungsgemäßen Legierungen wird durch die Calciumgehalte keineswegs verschlechtert, die Neigung zum Brennen erwartungs-

1 184 508

5

gemäß in erheblichem Maße vermindert. Auch auf die Korrosionsbeständigkeit üben die Calciumgehalte keinen nachteiligen Einfluß aus. Wesentlich ist aber, daß die Neigung der erfindungsgemäßen Legierungen mit hohen Aluminium- bzw. Zinkgehalten zur Bildung von Mikrolunkern gegenüber den entsprechenden calciumfreien Legierungen in ganz erheblichem Maße vermindert wird. Die früher beobachtete größere Rißanfälligkeit der Legierungen bei Calciumgehalten von 0,1 bis 0,2% wurde bei Gehalten über 0,5% Calcium nicht gefunden.

Am Beispiel einer Magnesiumlegierung mit 9% Aluminium, 1% Zink, 0,1% Mangan und 1,8% Calcium wurde auch gefunden, daß die Streckgrenze im Bereich von 20 bis 300° C bei den erfindungsgemäßen Legierungen höher ist als bei den calciumfreien Legierungen.

#### Patentansprüche:

1. Magnesiumlegierungen, bestehend aus 2 bis 10% Aluminium, 0,05 bis 0,5% Mangan, über 1 bis 2,5% Calcium, 0 bis 4% Zink, 0 bis 0,5% Kupfer, 0 bis 0,5% Silicium, Rest Magnesium.
2. Verwendung von Magnesiumlegierungen aus 2 bis 10% Aluminium, über 0,5 bis 2,5% Calcium, 0 bis 4% Zink, 0 bis 0,5% Kupfer, 0 bis 0,5% Silicium, Rest Magnesium als Werkstoff für Gegenstände, die einem hohen Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen haben müssen.
3. Verwendung von Magnesiumlegierungen nach Anspruch 2, die bei Calciumgehalten von über 0,5 bis 1% außerdem 0,05 bis 0,5% Mangan enthalten, für den im Anspruch 2 genannten Zweck.
4. Magnesiumlegierungen nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen weiteren Zusatz von bis zu 0,005% Beryllium.
5. Verwendung von Magnesiumlegierungen nach Anspruch 2 oder 3, jedoch mit einem weiteren

6

Zusatz von bis zu 0,005% Beryllium für den im Anspruch 2 genannten Zweck.

6. Magnesiumlegierungen nach Anspruch 1 oder 4 mit 7,5 bis 10% Aluminium und 0,3 bis 2% Zink bzw. Verwendung von Magnesiumlegierungen nach Anspruch 2, 3 oder 5 mit ebensolchen Gehalten an Aluminium und Zink für den im Anspruch 2 genannten Zweck.

7. Magnesiumlegierungen nach Anspruch 1 oder 4 mit 5,5 bis 6,5% Aluminium und 2,5 bis 3,5% Zink bzw. Verwendung von Magnesiumlegierungen nach Anspruch 2, 3 oder 5 mit ebensolchen Gehalten an Aluminium und Zink für den im Anspruch 2 genannten Zweck.

8. Magnesiumlegierungen nach Anspruch 1 oder 4 mit 2,5 bis 3,5% Aluminium und 0,5 bis 1,5% Zink bzw. Verwendung von Magnesiumlegierungen nach Anspruch 2, 3 oder 5 mit ebensolchen Gehalten an Aluminium und Zink für den im Anspruch 2 genannten Zweck.

9. Magnesiumlegierungen nach Anspruch 1 oder 4 mit 5,5 bis 6,5% Aluminium und 0,5 bis 1,5% Zink bzw. Verwendung von Magnesiumlegierungen nach Anspruch 2, 3 oder 5 mit ebensolchen Gehalten an Aluminium und Zink für den im Anspruch 2 genannten Zweck.

#### In Betracht gezogene Druckschriften:

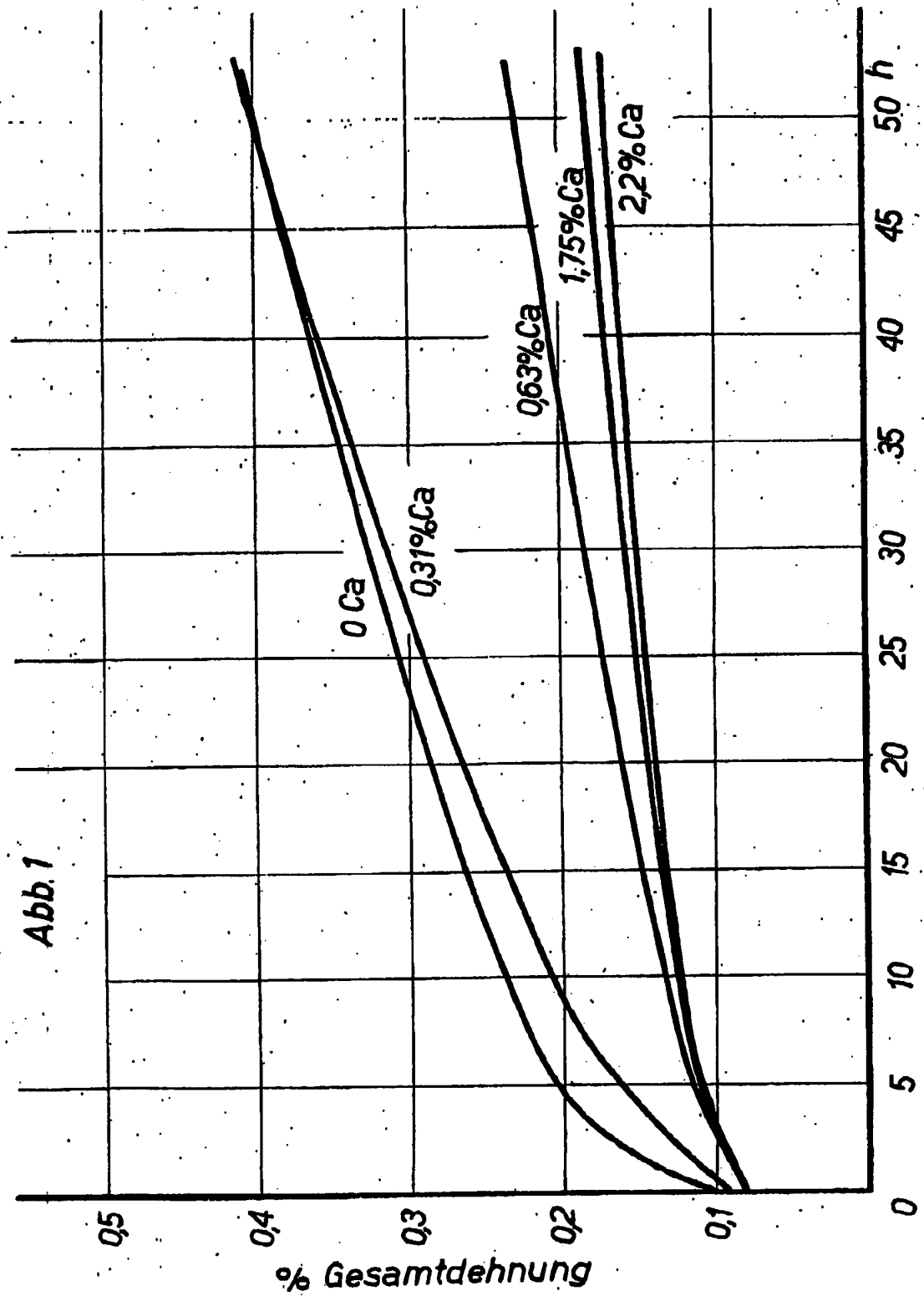
- Französische Patentschrift Nr. 810 610;  
 britische Patentschriften Nr. 464 030, 596 102, 616 412, 649 132;  
 USA.-Patentschrift Nr. 1 341 774;  
 Journal of the Institute of Metals, Bd. 86 (1957/58), Dezemberheft, S. 189 bis 192;  
 Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Sept., Nr. 27 (Magnesium), Teil A, S. 467, 468;  
 A. Beck, Magnesium und Magnesiumlegierungen, 1939, S. 135, 278 bis 281, 318 bis 320, 385.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

BEST AVAILABLE COPY

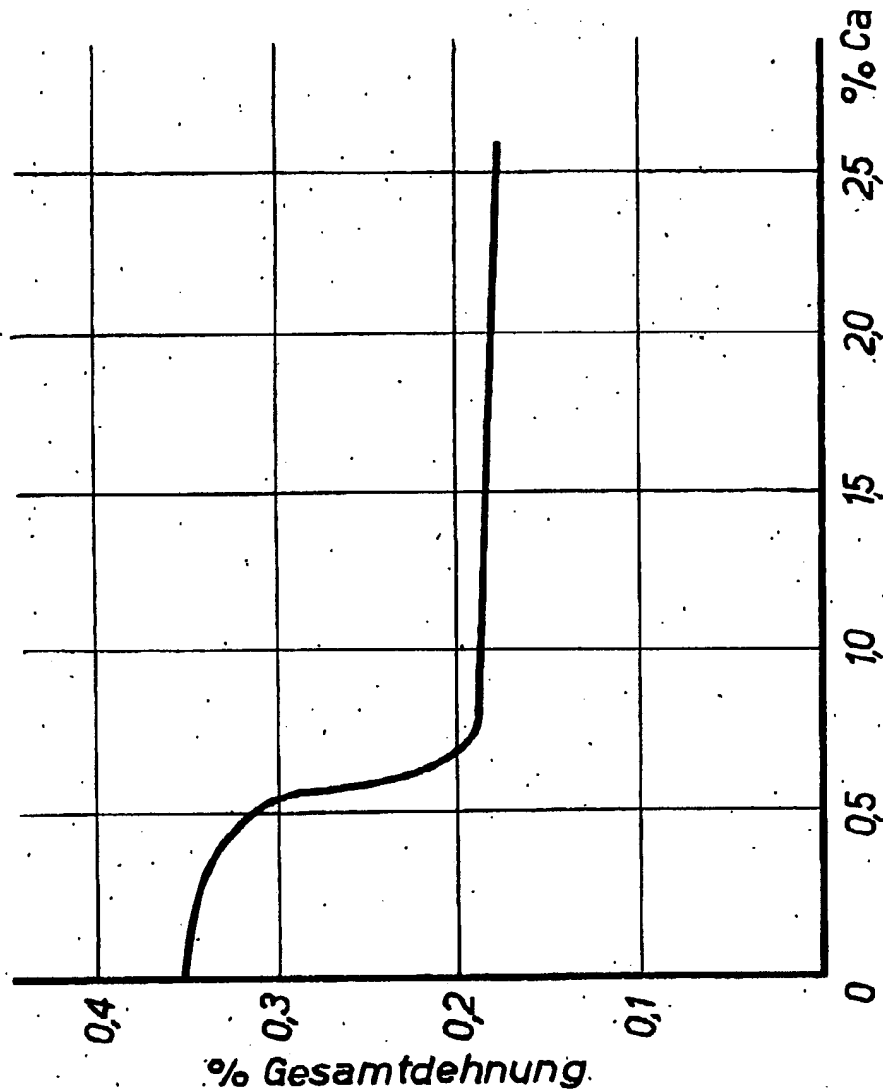
ZEICHNUNGEN BLATT 1

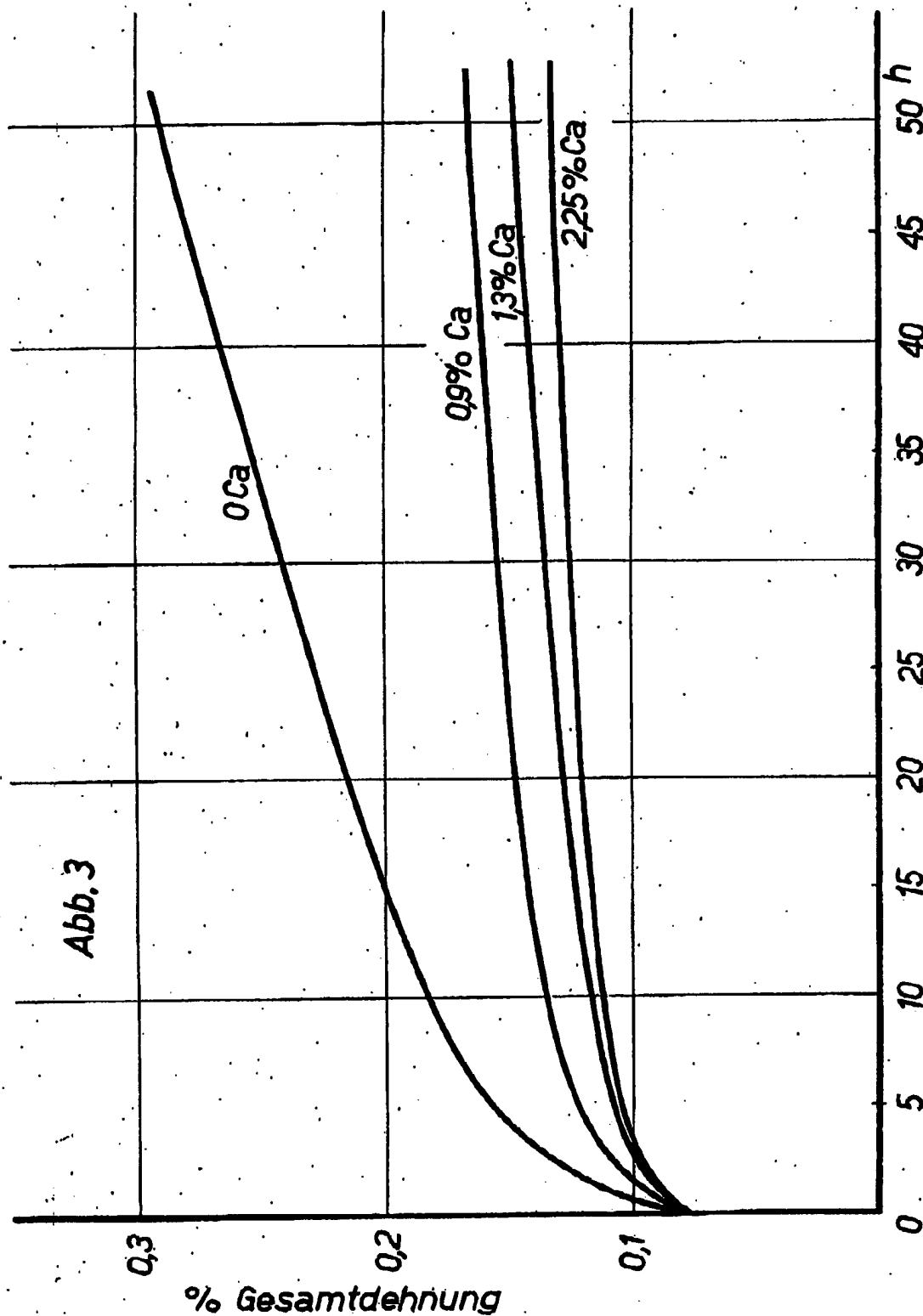
Nummer: 1 184 508  
 Internat. Kl.: C 22 c  
 Deutsche Kl.: 40 b - 23/00  
 Auslegungstag: 31. Dezember 1964



BEST AVAILABLE COPY

Abb. 2





BEST AVAILABLE COPY